

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 39 06 735 C 2**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 06 L 3/00**

②① Aktenzeichen: P 39 06 735.1-43  
②② Anmeldetag: 3. 3. 89  
④③ Offenlegungstag: 6. 9. 90  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 15. 4. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ <b>Patentinhaber:</b> Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., 47798 Krefeld, DE	⑦② <b>Erfinder:</b> Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr., 4150 Kempen, DE; Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr., 4150 Krefeld, DE; Buschmann, Hans-Jürgen, Dr., 4150 Krefeld, DE
⑦④ <b>Vertreter:</b> Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln	⑤⑥ <b>Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:</b> DE 39 04 514 A1 Chemistry and Industry 1982, 385-390;

⑤④ **Verfahren zum Bleichen**

⑤⑦ Verfahren zum Bleichen von seide-, woll-, leinen- und/oder zellulosefaserhaltigen Materialien, bei dem man die Materialien mit einem Bleichchemikalien enthaltenden Fluid behandelt, dadurch gekennzeichnet, daß man ein überkritisches Fluid aus der Gruppe Alkane, Ammoniak, Fluor-Chloralkane, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid jeweils alleine oder in Mischung einsetzt.

DE 39 06 735 C 2

DE 39 06 735 C 2

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von seide-, woll-, leinen- und/oder zellulosefaserhaltigen Materialien nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Es sind im wesentlichen zwei Verfahren bekannt, um die vorstehend genannten seide-, woll-, leinen- oder zellulosefaserhaltigen Materialien, die allgemein auch als naturfaserhaltige Materialien bezeichnet werden können, zu bleichen. Hierbei unterscheidet man nach der jeweils angewendeten Verfahrenstechnologie zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Bleiche.

Bei der kontinuierlichen Bleiche, die schwerpunktmäßig bei naturfaserhaltigen Geweben oder Maschenwaren aus Naturfasern angewendet wird, wird auf die Ware eine wäßrige Lösung der Bleichchemikalien, die ggf. mit Tensiden und/oder weiteren Bleichhilfsmitteln, beispielsweise Stabilisatoren, versetzt ist, mittels eines Foulards aufgebracht. Anschließend werden die so geklotzten Waren entweder bei Raumtemperatur über einen längeren Zeitraum, beispielsweise zwischen etwa 4 Stunden und etwa 24 Stunden, oder bei erhöhten Temperaturen für entsprechend kürzere Zeiten in einem Verweilspeicher verweilen gelassen, um so die gewünschte Bleichwirkung herbeizuführen. Danach wird die Ware über entsprechende Waschaggregate geführt und dort die restlichen Bleichchemikalien und Abbauprodukte ausgewaschen.

Bei der diskontinuierlichen Verfahrensweise wird jeweils eine bestimmte Warenmenge im losen oder gebundenen Zustand gebleicht, wobei zuerst die Ware mit den entsprechenden Bleichchemikalien behandelt und anschließend die verbleibenden Bleichchemikalien und Abbauprodukte ausgewaschen werden.

Abhängig von dem jeweils zu bleichenden Substrat werden als Bleichchemikalien bei den bekannten Verfahren Wasserstoffperoxid, Halogen-Sauerstoffsäuren bzw. die entsprechenden Halogen-Sauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natrium hypochlorit oder Natriumchlorit, organische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, oder anorganische Persäuren bzw. deren Salze, wie beispielsweise Natriumpersulfat, eingesetzt. Neben diesen oxidativen Bleichchemikalien sind reduktive Bleichchemikalien bekannt, wobei hier in dieser Gruppe insbesondere Verbindungen des Hydro-sulfits zu nennen sind.

Bei den zuvor beschriebenen bekannten Bleichverfahren ist es stets erforderlich, daß die jeweils zu bleichende Ware eine gute Saugfähigkeit besitzt, um ein einwandfreies und gleichmäßiges Bleichergebnis zu erzielen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, vor der Bleiche die jeweils zu bleichenden Materialien vorzubehandeln, um so die natürlichen Fette und Wachse bzw. die bei der Verarbeitung aufgetragenen Präparationen bzw. Schichten zu entfernen, da ansonsten diese Produkte bewirken, daß die zu bleichenden Materialien hydrophob sind. Um dies zu erreichen, werden die zu bleichenden Materialien unter Zusatz von relativ hohen Mengen Tensiden und ggf. relativ hohen Mengen Alkalien, insbesondere Natronlauge, gewaschen und/oder abgekocht. Dies wiederum führt dazu, daß die bekannten Verfahren einen relativ hohen spezifischen Wasserverbrauch besitzen, der in der Regel je nach angewandter Verfahrensweise zwischen etwa 20 l/Kg und etwa 200 l/Kg variiert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bleichverfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, das einen besonders geringen spezifischen Wasserverbrauch aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit dem kennzeichnenden Merkmal des Patentanspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zum Bleichen von seide-, woll-, leinen- und/oder zellulosefaserhaltigen Materialien vorgeschlagen, bei dem die die Bleichchemikalien enthaltende Flotte nicht, wie vorstehend beschrieben, eine wäßrige Flotte ist, sondern statt dessen eine Bleichflotte verwendet wird, die neben den Bleichchemikalien und ggf. entsprechende Moderatoren ein überkritisches Fluid aufweist.

Als überkritisches Fluid werden Alkane, Ammoniak, Fluor-Chloralkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils alleine oder in Mischung eingesetzt.

Hierbei wird unter dem System überkritisches Fluid ein solches System verstanden, bei dem der Druck und/oder die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb dem kritischen Volumen liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritisches Fluid oberhalb des kritischen Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder als eine Flüssigkeit im superkritischen Zustand bezeichnet wird. Hierbei weist das überkritisches Fluid annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So konnte festgestellt werden, daß bedingt durch die relativ niedrige, mit Gasen vergleichbare Viskosität des überkritischen Fluids, die für den Abbau und die Entfernung der zu bleichenden farbigen Substanzen, wie beispielsweise Schalen, Pektine, Chlorophyll, Xanthophyll, Carotin, Bast und/oder farbige Haare, erforderlichen Stoffaustauschvorgänge relativ schnell ablaufen, während die Löslichkeit der vorstehend genannten Substanzen bzw. deren Abbauprodukte in dem überkritischen Fluid durch dessen hohe, mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbaren Dichte, verbessert wird. Dies wiederum führt dazu, daß die zuvor genannten zu bleichenden farbigen Substanzen bzw. deren Abbauprodukte in dem überkritischen Fluid besonders schnell und gut gelöst und somit aus den so gebleichten Materialien entfernt werden. Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die zu bleichenden Materialien im Vergleich zu den herkömmlich beschriebenen Bleichverfahren in der Regel wesentlich kürzer behandelt werden, werden die zu bleichenden Materialien auch entsprechend weniger mechanisch und chemisch beansprucht, was sich somit auch in einem verbesserten Warenausfall nach der Bleiche ausdrückt. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß seidenhaltige und zellulosefaserhaltige Materialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebleicht waren, wesentlich weniger bzw. keine Blanchissuren (Aufscheuerungen) bzw. einen wesentlich geringeren Abfall des DP-Wertes zeigten. Darüberhinaus weist das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Vorteil auf, daß hierbei vor dem eigentlichen Bleichen ein Vorbehandlung der zu bleichenden Materialien entfallen kann, da das überkritisches Fluid ein hervorragendes Lösevermögen sowohl für natürliche Fette und Wachse als auch für solche Präparationen besitzt, die üblicherweise auf Garne appliziert werden, wie beispielsweise Fette, Wachse oder Schlichtemittel. Auch ist bei

dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Trocknen der gebleichten Materialien nicht erforderlich, da bei einer Expansion des überkritischen Fluids das eingesetzte Fluid sofort gasförmig wird und sich entsprechend verflüchtigt, während die Bleichchemikalien bzw. die bei der Bleiche entstehenden Abbauprodukte als flüssige oder feste Substanzen zurückbleiben. Dies wiederum führt dazu, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine nennenswerten Wassermengen anfallen, so daß das erfindungsgemäße Verfahren besonders umweltfreundlich ist. Ebenso treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine nennenswerten Emissionen auf, da hierbei üblicherweise mit Fluiden gearbeitet wird, die diesbezüglich unproblematisch sind. Selbst bei einem Leck in dem für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Autoklaven treten keine Emissionsprobleme auf, da das verwendete überkritische Fluid sofort in das entsprechende Gas umgewandelt wird.

Abhängig von dem jeweils eingesetzten Fluid richten sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die Temperaturen und/oder Drücke, bei denen gearbeitet wird. Grundsätzlich ist hierzu festzuhalten, daß die Temperaturen und Drücke jeweils oberhalb der für das eingesetzte System charakteristischen kritischen Temperatur bzw. des kritischen Druckes liegen. Allgemein arbeitet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem Temperaturbereich zwischen 20°C und 240°C, vorzugsweise zwischen 32°C und 180°C, wobei sich die zuvor angegebenen oberen Temperaturen nach dem Substrat des jeweils zu bleichenden Materials richten. So empfiehlt es sich beispielsweise, das Bleichen von Seide oder Wolle vorzugsweise bei Temperaturen nicht über 100°C zu betreiben, während Baumwolle durchaus auch bei Temperaturen bis 150°C gebleicht werden kann. Bei solchen Materialien, die neben Naturfasern, wie beispielsweise Baumwolle, Leinen, Seide oder Wolle, auch Synthesefasern, wie beispielsweise Polyester- oder Polyamidfasern, enthalten, kann die Temperatur beim Bleichen sogar auf etwa 240°C erhöht werden.

Ebenso wie die Temperatur richtet sich der Druck, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendet wird, nach dem jeweils eingesetzten Fluid. Allgemein variiert der Druck zwischen  $74 \cdot 10^5$  Pa und  $400 \cdot 10^5$  Pa, vorzugsweise zwischen  $140 \cdot 10^5$  Pa und  $250 \cdot 10^5$  Pa, da in einem derartigen Druckbereich die maschinentechnischen Probleme bezüglich der Dichtungen noch sehr gut beherrschbar sind.

Grundsätzlich sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Fluida anwendbar, die unter den vorstehend genannten Temperatur- und Druckbedingungen in ihren überkritischen Zustand überführbar sind. Besonders gut geeignet sind solche Fluida, die ein relativ hohes Lösevermögen für die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bleichchemikalien und ggf. den dem überkritischen Fluid zugegebenen Moderatoren aufweisen. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß insbesondere überkritisches Kohlendioxid allein als auch in Mischung mit anderen überkritischen Fluida, wie beispielsweise Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, hervorragend die nachfolgend noch genannten oxidativen oder reduktiven Bleichchemikalien löst. Darüberhinaus weist ein derartiges Fluid bzw. Fluidgemisch noch den Vorteil auf, daß es ausgezeichnet sowohl natürliche Fette und Wachse als auch die auf die Materialien applizierten Präparationen und Schlichtemittel löst, so daß diese innerhalb kürzester Zeit entfernt werden und somit für die eigentliche Bleiche eine hydrophile Ware zur Verfügung steht. Darüberhinaus ist insbesondere das Kohlendioxid untoxisch, so daß bei Auftreten einer Undichtigkeit in der jeweils für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Maschine keine nennenswerte Gefahr auftritt, weil in diesem Fall das überkritische Fluid als Kohlendioxid-Gas entweicht. Darüberhinaus besteht bei Verwendung von Kohlendioxid bzw. von Gemischen, die überwiegend Kohlendioxid enthalten, der Vorteil, daß bereits bei Temperaturen von oberhalb 32°C und Drücken von oberhalb von 74 bar der überkritische Zustand erreicht ist, so daß insbesondere solche Materialien in einem derartigen System behandelt werden können, die sehr empfindlich gegenüber Schrumpfen, mechanischer Beanspruchung sind. Dies trifft insbesondere auf solche Materialien zu, die aus Seide, Leinen oder Wolle bestehen bzw. diese Naturfasern überwiegend aufweisen. Auch bei besonders gegenüber Schrumpfen empfindlichen Baumwollartikeln, wie beispielsweise bestimmte Single-Waren, verhindert die Anwendung von überkritischem Kohlendioxid bzw. den entsprechenden Gemischen mit Kohlendioxid, daß die Ware unerwünscht beim Bleichen schrumpft.

Abhängig von dem jeweils gewünschten Weißgrad und den zu bleichenden Materialien richten sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Auswahl und die Konzentration des jeweils dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisches zugesetzten Bleichchemikalien. Grundsätzlich können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Bleichchemikalien sowohl oxidative als auch reduktive Bleichchemikalien eingesetzt werden. Ist beispielsweise nur ein geringes Aufhellen der Materialien erwünscht, was beispielsweise auf buntgewebte Artikel zutrifft, so arbeitet man hierbei vorzugsweise mit reduktiven Bleichchemikalien, wie beispielsweise die bekannten Alkali- oder Erdalkalihydrosulfitverbindungen.

Ist hingegen ein höherer Weißgrad, d. h. eine entsprechend stärkere Bleiche, erwünscht, so können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Bleichchemikalie organische oder anorganische Persäuren bzw. deren Salze, wie beispielsweise Peressigsäure oder Persulfate, eingesetzt werden. Besonders hohe Weißgrade erzielt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, wenn als Bleichchemikalien Wasserstoffperoxid und/oder Halogensauerstoffsäuren und/oder deren Verbindungen, wie beispielsweise Natriumchlorit oder Natriumhypochlorit verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch Wasserstoffperoxid eingesetzt, da diese Bleichchemikalie im Vergleich zu den Halogensauerstoffsäuren bzw. deren Salze eine noch geringere Umweltbelastung hervorruft, und zudem noch einen besonders guten Weißgrad sicherstellt.

Abhängig von den jeweils zu bleichenden Materialien, der verwendeten Bleichchemikalie und dem gewünschten Weißgrad richtet sich die Konzentration der Bleichchemikalien. Üblicherweise variiert die Konzentration an Bleichchemikalien in einem Bereich zwischen etwa 0,2 ml/l und etwa 15 ml/l, insbesondere zwischen 2 ml/l und etwa 8 ml/l. Soll beispielsweise ein Material gebleicht werden, bei dem der zu bleichende Naturfaseranteil gering ist, d. h. das neben dem Naturfaseranteil noch einen relativ großen Synthesefaseranteil aufweist, so arbeitet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eher mit Konzentrationen zwischen etwa 0,2 ml/l und 3 ml/l, während bei solchen Materialien, die überwiegend oder ausschließlich aus zu bleichenden Naturfasern bestehen, die Bleichmittelkonzentration zwischen etwa 2 ml/l und etwa 5 ml/l variiert. Bei besonders schalenhaltigen Baumwollartikeln, die zu einem hohen Weißgrad gebleicht werden sollen, variiert die Konzentration an Bleichchemikalien zwischen etwa 5 ml/l und etwa 15 ml/l.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem überkritischen Fluid Moderatoren zugesetzt wird. Hierbei kann es sich beispielsweise um Wasser, Alkalien, Säuren, Stabilisatoren, Komplexbildner und/oder Tenside handeln, wobei sich die Auswahl dieser Moderatoren nach den jeweils zu bleichenden Materialien so

wie den eingesetzten Bleichchemikalien richtet. Wird beispielsweise mit Wasserstoffperoxid gearbeitet, so gelangt hierfür in der Regel eine wäßrige Lösung, insbesondere eine 35%ige Lösung von Wasserstoffperoxid zum Einsatz, so daß ein derartiges System-neben dem überkritischen Fluid und dem Wasserstoffperoxid zwangsweise Wasser aufweist. Um hierbei den Zerfall des Wasserstoffperoxides, der die eigentliche Bleiche bewirkt, zu steuern, empfiehlt es sich, zusätzlich als Moderator Alkalispender, wie beispielsweise Natronlauge, in einer Konzentration zwischen etwa 1 g/l und etwa 8 g/l, vorzugsweise zwischen etwa 4 g/l und etwa 6 g/l, zuzusetzen. Ferner können einer derartigen Bleichflotte noch die an sich bekannten organischen oder anorganischen Stabilisatoren sowie organischen oder anorganischen Komplexbildnern zugesetzt werden, um hierdurch den Zerfall des Wasserstoffperoxids zu steuern und die Bildung von Katalyschäden, hervorgerufen durch Metallsalze, zu verhindern.

Wird hingegen dem überkritischen Fluid als Bleichchemikalie eine wäßrige Natriumhypochloritlösung zugesetzt, so empfiehlt es sich, mit Natronlauge einen pH-Wert der Bleichlösung zwischen etwa 9 bis 11 einzustellen, während die Bleiche unter Zusatz von einer wäßrigen Natriumchlorit-Lösung zweckmäßigerweise in einem pH-Wert zwischen 3 und 5,5 durchgeführt wird, wobei zur Einstellung dieses pH-Wertes vorzugsweise ein entsprechendes Puffersystem, beispielsweise Dinatriumhydrogenphosphat, zugegeben wird. Ebenfalls im sauren System arbeitet man bei der reduktiven Bleiche, bei der eine wäßrige Hydrogensulfid-Lösung bei einem pH-Wert zwischen etwa 5 und 6,5 eingesetzt wird.

Die Zusätze von Tensiden, insbesondere von anionischen und nichtionischen Tensiden, dienen dazu, die in den zu bleichenden Materialien enthaltenden natürlichen Fette und Wachse bzw. Präparationen und Schlichtemittel noch schneller und einfacher zu lösen bzw. emulgieren. Hierbei gelangen die an sich bekannten Tenside auf Basis von beispielsweise Alkylbenzolsulfaten, -sulfonaten, linearen Alkylsulfaten, -sulfonaten, ethoxylierten Alkylphenolen und/oder ethoxylierten Fettalkoholen in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.-% und etwa 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 5 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches zur Anwendung.

Abhängig von dem jeweils zu behandelnden Material und dessen Aufmachung richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Flottenverhältnis beim Bleichen. Üblicherweise variiert es zwischen etwa 1 : 2 und etwa 1 : 40 vorzugsweise zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15. Wird beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Flocke gebleicht, so beträgt dabei das Flottenverhältnis etwa 1 : 2 bis etwa 1 : 5. Bei der Bleiche von Garnen, die auf Kreuzspulen entsprechend aufgewickelt sind, variiert das Flottenverhältnis üblicherweise zwischen etwa 1 : 5 bis 1 : 10. Wird hingegen ein Flächengebilde, das auf einen perforierten Warenträger aufgewickelt ist, gebleicht, so liegt hierbei in der Regel das Flottenverhältnis bei 1 : 7 bis 1 : 15. Beim Strangbleichen von Flächengebilden, beispielsweise Geweben oder Maschenwaren in Schlauchform oder aufgeschnitten, kann abhängig von der jeweils eingesetzten Maschine das Flottenverhältnis variieren. Bei den sogenannten Kurzflottenmaschinen schwankt das Flottenverhältnis in einem Bereich zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15, während die Overflow-Typen üblicherweise bei einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 20 bis 1 : 40 arbeiten.

Auch richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die jeweilige Bleichzeit nach dem gewünschten Weißgrad, dem zu bleichenden Material, d. h. sowohl dem Substrat als auch der Aufmachung und Konstruktion, der eingesetzten Bleichchemikalie und der jeweils verwendeten Maschine. Üblicherweise variiert die Behandlungszeit zwischen etwa 2 Minuten und etwa 60 Minuten, vorzugsweise zwischen etwa 10 Minuten und etwa 30 Minuten.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß man beim Bleichen das hierfür verwendete Fluid reinigt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man das Fluid über ein entsprechendes Filter leitet, wobei dieses Filter die von dem zu bleichenden Material abgelösten natürlichen Fette, Wachse, Pektine, Verschmutzungen o. dgl. ad- bzw. absorbiert. Hierbei eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-Zeolith- und Aluminiumoxidfilter.

Ferner besteht die Möglichkeit, kontinuierlich oder diskontinuierlich ein Teil des Fluids abzuzweigen und durch eine Temperatur- bzw. Druckerniedrigung oder eine Volumenvergrößerung zu regenerieren. Hierdurch wandelt sich das überkritische Fluid in das entsprechende Gas bzw. das überkritische Fluidgemisch in die entsprechenden Gase um, das bzw. die dann entsprechend aufgefangen und erneut dem Kreislauf zugeführt wird bzw. werden. Hierbei ist es dann natürlich erforderlich, dem regenerierten Fluid die durch die Regeneration abgetrennten Bleichchemikalien und ggf. Moderatoren erneut zuzusetzen, wobei sich die zugesetzte Menge an Bleichchemikalien und ggf. Moderatoren nach dem Verhältnis der abgezogenen Menge des Teilstromes zum Gesamtstrom richtet.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß zur Steuerung des Bleicheffektes dem Fluidgemisch kontinuierlich oder stufenweise die Bleichchemikalien und ggf. die vorstehend genannten Moderatoren zugesetzt werden. Hierdurch wird sichergestellt, daß die behandelten Materialien besonders schonungsvoll gebleicht werden, ohne daß hierbei eine unerwünschte hohe Schädigung auftritt.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

10 Gewebe- und Maschenwarenproben aus Baumwolle (Rohwaren) wurden in einem Laborautoklaven bei einem Behandlungsdruck von  $90 \cdot 10^5$  Pa und einer Behandlungstemperatur von 50°C während 10 Minuten mit einem Fluid der nachfolgenden Zusammensetzung gebleicht:

Fluidzusammensetzung: Überkritisches Kohlendioxid mit einem Zusatz von 4 ml/l Wasserstoffperoxid in Wasser, 35%ig, 5 Vol.-% Wasser, das mit 1 g/l Ätznatron (bezogen auf die Gesamtwassermenge) versetzt ist.

Zur Gewinnung von Vergleichswerten wurden entsprechende 10 Rohwarenabschnitte konventionell vorbehandelt und gebleicht. Hierbei wurde die Vorbehandlung in einem Bad durchgeführt, das 45 g/l Ätznatron und 15 g/l eines konventionell anionischen Tensids enthält. Die Verweilzeit bei der Vorbehandlung betrug 1 1/2 Stunden bei 95°C.

Anschließend wurde eine alkalische Peroxidbleiche während 3 Stunden bei 95°C in einem Flottenverhältnis von 1 : 7 durchgeführt. Hierbei wies die Bleichflotte folgende Zusammensetzung auf:

5 ml/l Wasserstoffperoxid, 35%ig

1,5 g/l Ätznatron  
 1 g/l eines organischen Stabilisators und  
 0,5 g/l eines alkalistabilen anionischen Tensids.

Von den Rohwaren als auch von den gebleichten Waren wurde der DP-Wert nach dem Cuoxam-Verfahren gemessen. Bei den gebleichten Proben wurde der Weißgrad nach dem Remissionsverfahren ermittelt.

Die Ergebnisse der Bleichversuche sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1

Proben- Nr.	DP- Wert (Rohware)	Vorbehandelt und mit wäßriger Peroxidflotte gebleicht		gebleicht in über- kritischem CO <sub>2</sub> unter Zusatz von 4 ml/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NaCl und 5 Vol.-% H <sub>2</sub> O	
		% Remission	DP-Wert	% Remission	DP-Wert
1	2800	84	2100	90	2400
2	2920	87	2030	91	2510
3	3050	91	2150	93	2460
4	2710	90	1950	94	2300
5	2850	89	2300	93	2500
6	2500	90	1600	94	2000
7	2780	91	2050	93	2280
8	2950	89	2400	94	2550
9	2770	92	2250	95	2350
10	2900	90	2100	92	2420

Wie die Tabelle 1 zeigt, weisen alle in überkritischem Kohlendioxid gebleichten Proben im Vergleich zu dem Standardverfahren einen höheren Weißgrad, ausgedrückt in %-Remission, auf. Darüber hinaus ist der Abfall des DP-Wertes beim Bleichen wesentlich geringer als beim bekannten Verfahren, obwohl bei der Bleiche in überkritischem Kohlendioxid auf eine entsprechende Vorbehandlung verzichtet wurde, was beim bekannten Verfahren äußerst problematisch ist, da die natürlichen Verunreinigungen der Baumwolle auf Wasserstoffperoxid ähnlich zersetzend wirken wie Schwermetallspuren und somit eine beträchtliche Faserschädigung bewirken können.

Beispiel 2

Die zuvor unter Beispiel 1 beschriebenen Rohwaren wurden bei einem Druck von  $120 \cdot 10^5$  Pa und einer Behandlungstemperatur von 135°C während acht Minuten mit folgendem überkritischem Fluid gebleicht:  
 Überkritisches Kohlendioxid, versetzt mit 10 Vol.-% überkritisches Ammoniak, 4 ml/l Wasserstoffperoxid (35%ige wäßrige Lösung), 5 Vol.-% Wasser.

Die Ergebnisse der Weißgradmessung und des DP-Wertes sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 2

Proben-Nr.	DP-Wert	gebleicht in überkritischem CO <sub>2</sub> / überkritischem NH <sub>3</sub> unter Zusatz von 4 ml/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 Vol.-% H <sub>2</sub> O	
		% Remission	DP-Wert
1	2800	92	2500
2	2920	93	2650
3	3050	94	2550
4	2710	95	2450
5	2850	94	2600
6	2500	94	2200
7	2780	95	2400
8	2950	95	2700
9	2770	95	2400
10	2900	94	2600

Wie die Weißgrad- und DP-Werte der gebleichten Proben zeigen, wurden bei der Bleiche in einem Gemisch aus überkritischem Kohlendioxid und Ammoniak (90 Vol.-% : 10 Vol.-%) hervorragende Werte erreicht. Im Vergleich zu dem Ausführungsbeispiel 1, bei dem nur in überkritischem Kohlendioxid gebleicht wurde, sind die Weißgrade der gebleichten Proben gemäß Ausführungsbeispiel 2 geringfügig besser. Auffallend ist, daß alle DP-Werte des Ausführungsbeispiels 2 noch höher liegen als die ohnehin schon guten DP-Werte der in überkritischem Kohlendioxid mit Zusätzen gebleichten Probe des Ausführungsbeispiels 1, so daß beim Bleichen in dem Fluidgemisch überkritisches Kohlendioxid/überkritisches Ammoniak eine noch geringere Schädigung der Baumwolle auftritt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von seide-, woll-, leinen- und/oder zellulosefaserhaltigen Materialien, bei dem man die Materialien mit einem Bleichchemikalien enthaltenen Fluid behandelt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein überkritisches Fluid aus der Gruppe Alkane, Ammoniak, Fluor-Chloralkane, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid jeweils alleine oder in Mischung einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen 20°C und 240°C, vorzugsweise zwischen 32°C und 180°C, bleicht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck zwischen 74 bar und 400 bar, vorzugsweise zwischen 140 bar und 250 bar, bleicht.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bleichchemikalie Wasserstoffperoxid, Halogensauerstoffsäuren und/oder -verbindungen, organische und/oder anorganische Persäuren und/oder Hydrosulfitverbindungen einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bleichchemikalien in einer Konzentration zwischen 0,2 ml/l und 15 ml/l, vorzugsweise zwischen etwa 2 ml/l und etwa 2 ml/l, einsetzt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Fluid als Moderator einen Säure- oder Alkalispender, eine Puffersubstanz, ein Komplexierungsmittel, ein Tensid und/oder einen Stabilisator zusetzt.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 2 bis etwa 1 : 40, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15, bleicht.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man während etwa 2 Minuten bis etwa 60 Minuten, vorzugsweise zwischen etwa 10 Minuten und etwa 30 Minuten, bleicht.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Bleichen das Fluid regeneriert.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das zum Bleichen verwendete Fluid durch Expansion regeneriert.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche zum Bleichen von Garnen oder Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Garne oder Flächengebilde auf einen Warenträger aufwickelt und im aufgewickelten Zustand bleicht.

- 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bleichchemikalien und ggf. Moderatoren kontinuierlich und/oder stufenweise dem überkritischen Fluid zusetzt.
- 13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Behandlung den Druck und/oder die Temperatur verändert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -